

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

YOUNG GI LEE, ET AL.

Application No.:

Filed:

For: SINGLE ION  
CONDUCTOR-CONTAINING  
COMPOSITE POLYMER  
ELECTROLYTE FOR LITHIUM  
SECONDARY BATTERY AND METHOD  
OF MANUFACTURING THE SAME

Art Group:

Examiner:

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**REQUEST FOR PRIORITY**

Sir:

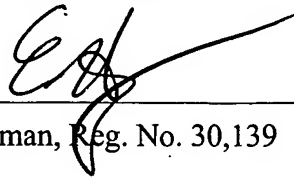
Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>DATE OF FILING</u>
Korea	10-2003-0026420	25 April 2003

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP



Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

Dated: December 30, 2003

12400 Wilshire Boulevard, 7th Floor  
Los Angeles, CA 90025  
Telephone: (310) 207-3800



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto  
is a true copy from the records of the Korean Intellectual  
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0026420  
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 25일  
Date of Application APR 25, 2003

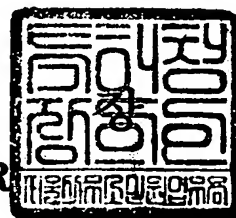
출원인 : 한국전자통신연구원  
Applicant(s) Electronics and Telecommunications Research Institute



2003      년      06      월      18      일

특      허      청

COMMISSIONER





1020030026420

출력 일자: 2003/6/19

**【서지사항】**

<b>【서류명】</b>	특허출원서
<b>【권리구분】</b>	특허
<b>【수신처】</b>	특허청장
<b>【참조번호】</b>	0009
<b>【제출일자】</b>	2003.04.25
<b>【국제특허분류】</b>	H01M
<b>【발명의 명칭】</b>	단이온 전도체를 포함하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질 및 그 제조 방법
<b>【발명의 영문명칭】</b>	Composite polymer electrolytes including single-ion conductor for lithium rechargeable battery and method for preparing the same
<b>【출원인】</b>	
<b>【명칭】</b>	한국전자통신연구원
<b>【출원인코드】</b>	3-1998-007763-8
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	이영필
<b>【대리인코드】</b>	9-1998-000334-6
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2001-038378-6
<b>【대리인】</b>	
<b>【성명】</b>	이해영
<b>【대리인코드】</b>	9-1999-000227-4
<b>【포괄위임등록번호】</b>	2001-038396-8
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	이영기
<b>【성명의 영문표기】</b>	LEE, Young Gi
<b>【주민등록번호】</b>	720405-1117422
<b>【우편번호】</b>	302-243
<b>【주소】</b>	대전광역시 서구 관저동 구봉마을아파트 509-1301
<b>【국적】</b>	KR
<b>【발명자】</b>	
<b>【성명의 국문표기】</b>	류광선
<b>【성명의 영문표기】</b>	RYU, Kwang Sun
<b>【주민등록번호】</b>	630901-1841210



1020030026420

출력 일자: 2003/6/19

【우편번호】	305-762
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 503동 1103호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장순호
【성명의 영문표기】	CHANG, Soon Ho
【주민등록번호】	580107-1001021
【우편번호】	302-793
【주소】	대전광역시 서구 월평2동 월평주공아파트 208동 1204호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영 필 (인) 대리인 이해영 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	20 면 29,000 원
【가산출원료】	4 면 4,000 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	33,000 원
【감면사유】	정부출연연구기관
【감면후 수수료】	16,500 원
【기술이전】	
【기술양도】	희망
【실시권 허여】	희망
【기술지도】	희망
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통

**【요약서】****【요약】**

이온 전도도를 향상시키기 위하여 단이온 전도체를 함유하는 고분자 매트릭스를 포함하여 구성되는 복합 고분자 매트릭스에 전해액이 함침되어 있는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관하여 개시한다. 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질은 제1 포어 사이즈를 가지는 제1 다공성 고분자로 이루어지는 제1 고분자 매트릭스와, 단이온 전도체, 무기물, 및 상기 제1 포어 사이즈보다 작은 제2 포어 사이즈를 가지는 제2 다공성 고분자로 이루어지는 제2 고분자 매트릭스를 포함한다. 제2 고분자 매트릭스는 제1 고분자 매트릭스의 한쪽 면에 코팅되어 있다. 복합 고분자 매트릭스에 의하여 기계적 물성을 강화시킬 수 있는 동시에, 단이온 전도체를 함유하는 서브마이크로 스케일의 다공성 고분자 매트릭스에 의하여 이온전도도 및 충방전에 따른 싸이클 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

**【대표도】**

도 2

**【색인어】**

리튬 이차전지, 다공성 고분자막, 단이온 전도체, 복합 고분자 매트릭스

**【명세서】****【발명의 명칭】**

단이온 전도체를 포함하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질 및 그 제조 방법  
{Composite polymer electrolytes including single-ion conductor for lithium  
rechargeable battery and method for preparing the same}

**【도면의 간단한 설명】**

도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.

도 3은 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질들의 이온전도 특성을 평가한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질로 구성된 단위 전지의 충방전 특성을 평가한 그래프이다.

도 5는 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질로 구성된 단위 전지의 싸이클 성능을 나타낸 그래프이다.

**<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>**

10: 복합 고분자 전해질, 12: 제1 고분자 매트릭스, 14: 제2 고분자 매트릭스, 16: 전해액.

**【발명의 상세한 설명】****【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <8> 본 발명은 리튬 이차전지용 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히 각각 서로 다른 포어 사이즈를 가지는 다공성 고분자로 이루어지는 2개의 매트릭스로 구성되는 복합 고분자 매트릭스 내에 전해액이 함침되어 있는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.
- <9> 최근, 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속하게 발전함에 따라 고성능 및 고안정성을 가지는 이차전지에 대한 수요가 점점 증대되고 있다. 특히, 전자기기의 소형화, 박형화 및 경량화가 급속도로 이루어지고 있으며, 사무 자동화 분야에 있어서는 데스크탑형 컴퓨터에서 랩탑형, 노트북형 컴퓨터로 소형 경량화 되고 있으며, 캠코더, 셀룰러 폰 등의 휴대용 전자기기도 급속하게 확산되고 있다.
- <10> 이와 같이 전자기기가 소형화, 경량화 및 박형화되어 감에 따라 이들에게 전력을 공급하는 이차전지에 대해서도 고성능화가 요구되고 있다. 즉, 기존의 납축전지 또는 니켈-카드뮴 전지 등을 대체할 수 있으며, 소형 경량화 되면서 에너지 밀도가 높고, 반복해서 충방전이 가능한 리튬 이차전지의 개발이 급속하게 진행되고 있다.
- <11> 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(incalation)과 탈리(deintercalation)가 가능한 물질을 활물질로 사용하여 제조된 양극 또는 음극을 포함하며, 양극과 음극 사이에는 리튬 이온이 이동할 수 있는 유기 전해액 또는 고분자 전해질이 삽입되어 있다. 리튬

이차전지에서는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화/환원 반응에 의해 전기 에너지가 생성된다.

<12> 리튬 이차전지의 양극은 리튬의 전극 전위보다 약 3 ~ 4.5V 높은 전위를 나타내며 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 전이금속과 리튬과의 복합 산화물이 주로 사용된다. 양극 물질로 주로 사용되는 예로서 리튬코발트옥사이드( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬니켈옥사이드( $\text{LiNiO}_2$ ), 리튬망간옥사이드( $\text{LiMnO}_2$ ) 등을 들 수 있다. 또한, 음극은 구조적, 전기적 성질을 유지하면서 리튬 이온을 가역적으로 받아들이거나 공급할 수 있는 리튬 금속 또는 리튬 합금, 또는 리튬 이온의 삽입/탈리시의 케미칼 포텐셜이 금속 리튬과 거의 유사한 탄소계 물질이 주로 사용된다.

<13> 리튬 이차전지는 전해질의 종류에 따라 구별되는데, 액체 전해질/분리막을 사용하는 종래의 리튬 이온 전지(Lithium Ion Battery, LIB)와 구분하여 고분자 전해질을 사용하는 것을 리튬 고분자 전지(Lithium Polymer Battery, LPB)라고 명명한다. 그 중에서도 특히, 리튬 금속을 음극으로 사용한 경우를 리튬 금속 고분자 전지(Lithium Metal Polymer Battery, LMPB)라 하고, 카본을 음극으로 사용하는 경우를 리튬 이온 고분자 전지(Lithium Ion Polymer Battery, LIPB)라 하여 따로 구분한다. 액체 전해질을 이용하는 리튬 이온 전지는 안정성 문제가 제기되고 있어 이를 보완한 전극 물질을 사용하거나 안전 장치를 장착하는 방법 등이 대안으로 제시되고 있으나, 제조 단가가 비싸고 대용량화하기 곤란하다는 문제점이 있다. 이에 반해, 리튬 고분자 전지는 보다 저렴한 비용으로 제조할 수 있고, 크기나 모양을 원하는 대로 조절할 수 있으며 적층에 의해 고전압화 및 대용량화가 가능하다는 점 등 많은 장점을 지니고 있어 차세대 첨단 전지로서 주목받고 있다.



- <14> 리튬 고분자 전지가 상업화되기 위해 고분자 전해질이 갖추어야 할 요건으로서, 우선 이온 전도 특성, 기계적 물성 및 전극과의 계면 안정성이 우수해야 한다. 특히, 리튬 금속 고분자 전지의 경우, 리튬 음극의 수지상 성장, 데드(dead) 리튬의 형성, 리튬 음극과 고분자 전해질간의 계면 현상 등은 안정성 및 싸이클 특성에 결정적인 악영향을 미친다. 따라서, 상기 문제들을 해결하고자 다양한 고분자 전해질의 개발 연구가 진행되고 있다.
- <15> 종래 기술에 따른 고분자 전해질에 관한 초기 연구로서, 주로 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 등에 염을 첨가한 후 공용매에 녹여 캐스팅하여 제조하는 무용매계 고분자 전해질에 관한 연구가 오랫동안 진행되어 왔으나(유럽특허 제78505호 및 미합중국 특허 제5,102,752호 참조), 이들은 상온에서의 이온전도도가 매우 낮다는 문제점이 있었다.
- <16> 다른 종래 기술에 따른 고분자 전해질에 관한 연구로서, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 범용성 고분자에 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 유기 용매를 염 및 공용매와 함께 녹여 필름 형태로 제조하여  $10^{-3}$  S/cm 이상의 높은 이온전도도를 나타내는 젤 고분자 전해질들에 관한 연구가 진행되었다(K.M. Abraham et al., J. Electrochem. Soc., 142, 1789, 1995 참조). 그러나, 이러한 젤 고분자 전해질은 첨가된 유기 용매의 양에 따라 기계적 물성이 열화되는 단점이 있고, 실제 리튬 고분자 전지에 적용시 특수한 공정 조건을 적용해야 하며, 공용매를 제거해야 하는 등 자동화 공정과 관련하여 문제점을 안고 있다.

<17> 최근에는, 다공성의 고분자 매트릭스를 먼저 제조하고 이를 양극 및 음극과 함께 적층한 후 얻어진 필름을 액체 전해질에 함침시키는 방법이 제안되었다(J.M. Tarascon et al., Solid State Ionics, 86-88, 49, 1996, 및 미합중국 특허 제5,456,000호 참조). 이 경우에도 역시 이온전도도에 있어서는 다소 향상이 있었으나, 기계적 물성은 크게 개선되지 않았다.

<18> 상기와 같은 많은 시도와 개선에도 불구하고 현재의 고분자 전해질들은 리튬 이온 전지의 액체 전해질/분리막 시스템과 비교했을 때 여전히 낮은 이온전도도와 충분치 못한 기계적 물성을 보이고 있다. 이는 고분자 매트릭스와 액체 전해질 간에 상용성이 존재하여 전해액의 함침량이 증가함에 따라 전해질 필름이 유연화되기 때문이다. 또한, 분리막에 비해 훨씬 조밀하고 미세한 다공구조의 모폴로지를 형성하게 되어 이온 이동의 경로가 구불구불하고 길어지게 된다. 따라서, 리튬 금속 고분자 전지의 경우, 리튬 음극 표면에서의 수지상의 성장은 어느 정도 억제해 주지만 이온전도도는 분리막의 경우에 비해 현저히 떨어지는 문제점을 보인다. 이러한 문제점들은 결국 고분자 전해질 필름의 박막화를 저해하게 되고 전지의 전체 저항을 증가시켜, 특히 고율 충방전 특성 및 장시간 동안의 사이클 특성을 저하시키는 근본적인 원인이 된다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술에서의 문제점들을 해결하고자 하는 것으로, 현저하게 향상된 이온전도도를 제공하며, 박막화된 두께 및 강화된 기계적 물성을 가지는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

<20> 본 발명의 다른 목적은 간단하고 용이한 공정에 의하여 고분자막의 기계적 물성을 강화시키고 고분자 전해질의 박막화가 가능하며 향상된 이온전도도를 얻을 수 있는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

### 【발명의 구성 및 작용】

<21> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질은 제1 포어 사이즈를 가지는 제1 다공성 고분자로 이루어지는 제1 고분자 매트릭스와, 단이온 전도체, 무기물, 및 상기 제1 포어 사이즈보다 작은 제2 포어 사이즈를 가지는 제2 다공성 고분자로 이루어지고, 상기 제1 고분자 매트릭스에 코팅되어 있는 제2 고분자 매트릭스와, 상기 제1 고분자 매트릭스 및 제2 고분자 매트릭스에 각각 함침되어 있는 전해액을 포함한다. 바람직하게는, 상기 제1 고분자 매트릭스는 10 ~ 25  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고, 상기 제2 고분자 매트릭스는 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다.

<22> 상기 단이온 전도체는 예를 들면 퍼플루오리네이티드 이오노머, 메틸메타크릴레이트-알칼리금속 메타크릴레이트 공중합체 이오노머, 메틸메타크릴레이트와 이타콘산 알칼리염의 공중합체 이오노머, 메틸메타크릴레이트와 말레인산 알칼리염이 공중합된 이오노머, 폴리스티렌 이오노머, 또는 이들의 블렌드로 이루어질 수 있다.

<23> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법에서는 제1 포어 사이즈를 가지는 제1 다공성 고분자로 이루어지는 제1 고분자 매트릭스를 준비한다. 단이온 전도체, 무기물, 및 상기 제1 포어 사이즈보다 작은 제2 포어 사이즈를 가지는 제2 다공성 고분자가 공용매에 소정 비율로 균일하게 용해된 용액을 형성한다. 상기 제1 고분자 매트릭스에 상기 용액을 코팅하여 제2 고분자

매트릭스를 형성한다. 상기 제1 고분자 매트릭스 및 제2 고분자 매트릭스에 액체 전해질을 담지시킨다.

<24> 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 고분자 전해질은 각각 서로 다른 포어 사이즈를 가지는 다공성 고분자로 이루어지는 복합 고분자 매트릭스에 의하여 기계적 물성을 강화시킬 수 있는 동시에, 단이온 전도체를 함유하는 서브마이크로 스케일의 다공성 고분자 매트릭스에 의하여 이온전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 음극의 부식을 방지할 수 있으며, 리튬 음극 표면에서의 수지상 성장을 억제하여 전지의 단락 현상을 방지할 수 있고, 리튬 금속 고분자 이차전지의 충방전 사이클 성능 및 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 고분자 전해질은 초박형 필름으로 구현 가능하며, 그 제조 공정이 단순하고 용이하다.

<25> 다음에, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다.

<26> 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.

<27> 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질(10)은 마이크로 스케일의 제1 포어 사이즈를 가지는 제1 다공성 고분자로 이루어지는 제1 고분자 매트릭스(12)와, 상기 제1 고분자 매트릭스(12)의 일면에 코팅되어 있는 제2 고분자 매트릭스(14)를 포함한다. 상기 제2 고분자 매트릭스(14)는 단이온 전도체, 무기물, 및 상기 제1 포어 사이즈보다 작은 서브마이크로 스케일의 제2 포어 사이즈를 가지는 제2 다공성 고분자로 이루어진다. 바람직하게는, 상기 제1 고분자 매트릭스(12)는 약 10 ~ 25

$\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고, 상기 제2 고분자 매트릭스(14)는 약 0.5 ~ 10 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다.

<28>       상기 제1 고분자 매트릭스(12) 및 제2 고분자 매트릭스(14)에는 각각 전해액(16)이 함침되어 있다.

<29>       상기 제1 고분자 매트릭스(12)를 구성하는 제1 다공성 고분자는 예를 들면 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리우레탄, 폴리염화비닐, 셀룰로오스, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 이들의 공중합체 또는 블렌드로 이루어진다.

<30>       상기 제2 고분자 매트릭스(14)를 구성하는 단이온 전도체로서 예를 들면 퍼플루오리네이티드 이오노머, 메틸메타크릴레이트-알칼리금속 메타크릴레이트 공중합체 이오노머, 메틸메타크릴레이트와 이타콘산 알칼리염의 공중합체 이오노머, 메틸메타크릴레이트와 말레인산 알칼리염이 공중합된 이오노머, 폴리스티렌 이오노머, 또는 이들의 블렌드를 사용할 수 있다.

<31>       상기 제2 고분자 매트릭스(14)를 구성하는 제2 다공성 고분자는 예를 들면 비닐리덴플루오라이드 계열의 고분자, 아크릴레이트 계열의 고분자, 또는 이들의 공중합체 또는 블렌드로 이루어진다. 바람직하게는, 상기 제2 다공성 고분자는 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 또는 이들의 공중합체 또는 블렌드로 이루어진다.

- <32> 또한, 제2 고분자 매트릭스(14)를 구성하는 무기물은 예를 들면 실리카, 탈크, 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , 제올라이트, 몰리브덴인산수화물, 및 텅스텐인산수화물로 이루어질 수 있다. 상기 무기물은 상기 제2 고분자 매트릭스(14)를 구성하는 고분자 총 중량을 기준으로 1 ~ 100중량%, 바람직하게는 약 1 ~ 50중량%의 양으로 첨가된다.
- <33> 상기 제1 고분자 매트릭스(12) 및 제2 고분자 매트릭스(14)에 각각 함침되어 있는 전해액(16)은 상기 제1 고분자 매트릭스(12) 및 제2 고분자 매트릭스(14)를 구성하는 고분자 총 중량을 기준으로 약 1 내지 1000 중량%, 바람직하게는 약 1 ~ 500중량%의 양으로 함침되어 있다.
- <34> 상기 전해액(16)은 예를 들면 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메톡시에탄, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 감마-부티로락톤 또는 이들의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- <35> 상기 전해액(16)에는 리튬염이 상기 제1 고분자 매트릭스(12) 및 제2 고분자 매트릭스(14)를 구성하는 고분자 총 중량을 기준으로 약 1 내지 200중량%, 바람직하게는 약 1 ~ 100중량%의 양으로 용해되어 있다.
- <36> 상기 리튬염은 예를 들면 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬트리플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), 리튬헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ) 또는 리튬트리플루오로메탄설폰아미드( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나로 구성될 수 있다.

- <37> 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법을 설명하기 위한 플로차트이다.
- <38> 도 1 및 도 2를 참조하면, 먼저 마이크로 스케일 모폴로지를 가지는 제1 다공성 고분자로 구성된 제1 고분자 매트릭스(22)를 약 10 ~ 25 $\mu$ m의 두께로 형성한다 (단계 22).
- <39> 그 후, 단이온 전도체 및 무기물을 서브마이크로 스케일 모폴로지를 가지는 제2 다공성 고분자와 함께 소정 비율로 정량하여 공용매에 용해시켜 균일한 용액을 형성한다 (단계 24). 여기서, 상기 공용매는 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤, 디메틸 포름아마이드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.
- <40> 상기 제1 고분자 매트릭스(12)의 한쪽에 상기 균일한 용액을 코팅하여 제2 고분자 매트릭스(14)를 약 0.5 ~ 10 $\mu$ m의 두께로 형성한다 (단계 26). 이로써 각각 서로 다른 포어 사이즈에 의하여 이성(異性)의 모폴로지를 가지게 되는 제1 고분자 매트릭스(12) 및 제2 고분자 매트릭스(14)로 구성되는 복합 고분자 매트릭스가 얻어진다.
- <41> 그 후, 상기 제1 고분자 매트릭스(12) 및 제2 고분자 매트릭스(14)에 각각 액체 전해질(16)을 담지시켜 도 1에 도시한 바와 같은 복합 고분자 전해질(10)을 완성한다 (단계 28).
- <42> 이하에서는 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법을 구체적인 실시예를 들어 보다 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예들은 본 발

명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다.

<43>      실시예 1

<44>      도 1 및 도 2를 참조하여 설명한 바와 같은 방법에 따라 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질을 제조하기 위하여, 먼저 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체를 단이온 전도체인 퍼플루오리네이티드 이오노머와 함께 공용매인 아세톤/메탄올에 녹여 2중량% 농도의 균일한 용액을 얻었다. 여기에 상기 균일한 용액 내의 고분자 총 중량의 20중량%가 되도록 실리카를 첨가하였다. 그 결과 얻어진 분산 용액을 두께 25  $\mu\text{m}$ 의 다공성 폴리에틸렌막 위에 캐스팅하고 공용매를 증발시켜, 상기 다공성 폴리에틸렌막의 한쪽 면만 조밀한 미세 다공 구조의 고분자 매트릭스로 코팅된 이성의 모폴로지를 갖는 복합 고분자 매트릭스를 얻었다. 제조된 필름을 아르곤 분위기의 글로브박스로 옮기고, 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트의 1:1 몰비 혼합 용매에 리튬헥사플루오로포스페이트를 1몰 농도가 되도록 한 전해액에 다시 함침시켜 고분자 전해질을 제조하였다.

<45>      실시예 2

<46>      5중량% 농도의 코팅 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

<47>      실시예 3

<48>      10중량% 농도의 코팅 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.



<49>      실시예 4

<50>      퍼플루오리네이티드 이오노머 대신에 메틸메타크릴레이트-알칼리금속 메타크릴레이트 공중합체 이오노머를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

<51>      실시예 5

<52>      실리카 대신에  $\text{TiO}_2$ 를 상기 고분자 총 중량의 10중량%가 되도록 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

<53>      실시예 6

<54>      다공성 폴리에틸렌막 대신에 두께  $16\mu\text{m}$ 의 다공성 폴리테트라플루오로에틸렌막을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에서와 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

<55>      비교예

<56>      실시예 1 내지 실시예 6에서 얻어진 각 고분자 전해질과의 특성 비교를 위해 두께  $25\mu\text{m}$ 의 다공성 폴리에틸렌막에, 에틸렌카보네이트와 다이메틸카보네이트의 1:1 몰비 혼합 용매에 리튬헥사플루오로포스페이트를 1몰 농도가 되도록 한 전해액을 함침시켜 분리막/액체전해질 시스템을 제조하였다.

<57>      실시예 7

<58>      충방전 사이클 측정을 위하여, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 제조된 복합 고분자 전해질과, 비교예에서 제조된 분리막/액체전해질 시스템을 사용하여 각각 단위 전지를 제조하였다. 이 때, 양극판으로서 리튬-망간-니켈 산화물 분말 80중량%, 도전제 12중량%, 및 바인더 8중량%를 혼합하여 제조한 것을 사용하고, 음극으로는 리튬 금속 포

일을 사용하였다. 충방전 전류밀도를  $1\text{mA}/(\text{C}/5 \text{ rate})$ 로 가하여 4.8V까지 충전시킨 후 2.0V까지 방전시키면서 싸이클을 반복하였다.

<59> 도 3은 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질들의 상온에서의 이온전도 특성을 비교예와 평가하여 나타낸 그래프이다. 여기서, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질 샘플로서 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에서 얻어진 것들을 사용하고, 이들로부터 얻어진 결과를 비교예의 경우와 비교하였다.

<60> 도 3에서, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 의하여 제조된 각각의 고분자 전해질은 비교예의 경우와 유사하거나 그보다 우수한 이온전도도를 나타냄을 알 수 있다.

<61> 도 4는 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질로 구성된 단위 전지의 충방전 특성을 평가한 그래프로서, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 의하여 제조된 고분자 전해질로 구성되는 단위 전지의 초기 충방전 특성을 비교예와 비교하여 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

<62> 도 4에서, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질의 초기 충방전 특성은 일반적으로 상용되고 있는 비교예의 경우와 대략 비슷한 수준을 나타낸다. 이는, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질의 초기 충방전 특성이 허용 가능한 범위 내에 있음을 의미한다.

<63> 도 5는 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질로 구성된 단위 전지의 싸이클 성능을 나타낸 그래프로서, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3에 의하여 제조된 고분자 전해질로 구성되는 단위 전지의 싸이클 특성을 비교예와 비교하여 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

<64> 도 5에서, 본 발명에 따른 복합 고분자 전해질로부터 얻어진 단위 전지는 비교예의 경우에 비해 우수한 방전용량의 유지특성을 나타냄을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<65> 본 발명에 의한 리튬 이차전지용 고분자 전해질은 기계적 물성이 우수한 제1 고분자 매트릭스 위에 상기 제1 고분자 매트릭스보다 더 조밀한 서브마이크로 스케일의 다공성 구조를 가지는 제2 고분자 매트릭스를 형성함으로써 얻어지는 복합 고분자 매트릭스를 포함한다. 상기 복합 고분자 매트릭스는 각각의 서로 다른 포어 사이즈에 의하여 이성의 모폴로지를 갖게 됨으로써 기존의 젤 고분자 전해질에 비하여 기계적 물성을 강화시킬 수 있다. 또한, 서브마이크로 스케일의 다공성 구조를 가지는 제2 고분자 매트릭스에 단이온 전도체가 포함됨으로써 이온전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 음극의 부식을 방지할 수 있으며, 리튬 음극 표면에서의 수지상 성장을 억제하여 전지의 단락 현상을 방지할 수 있고, 리튬 금속 고분자 이차전지의 충방전 사이클 성능 및 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.

<66> 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 고분자 전해질은 초박형 필름으로 구현 가능하며, 전해액을 후주입하는 공정에 의하여 제조되므로 그 제조 공정이 단순하고 용이하여 공정 수율을 높일 수 있다.

<67> 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

**【특허청구범위】****【청구항 1】**

제1 포어 사이즈를 가지는 제1 다공성 고분자로 이루어지는 제1 고분자 매트릭스와,

단이온 전도체, 무기물, 및 상기 제1 포어 사이즈보다 작은 제2 포어 사이즈를 가지는 제2 다공성 고분자로 이루어지고, 상기 제1 고분자 매트릭스에 코팅되어 있는 제2 고분자 매트릭스와,

상기 제1 고분자 매트릭스 및 제2 고분자 매트릭스에 각각 함침되어 있는 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

**【청구항 2】**

제1항에 있어서,

상기 제1 다공성 고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리우레탄, 폴리염화비닐, 셀룰로오스, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 이들의 공중합체 또는 블렌드로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

**【청구항 3】**

제1항에 있어서,

상기 단이온 전도체는 퍼플루오리네이티드 이오노머, 메틸메타크릴레이트-알칼리금속 메타크릴레이트 공중합체 이오노머, 메틸메타크릴레이트와 이타콘산 알칼리염의 공중합체 이오노머, 메틸메타크릴레이트와 말레인산 알칼리염이 공중합된 이오노머, 폴리스

티렌 이오노머, 또는 이들의 블렌드로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 제2 다공성 고분자는 비닐리덴플루오라이드 계열의 고분자, 아크릴레이트 계열의 고분자, 또는 이들의 공중합체 또는 블렌드로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

상기 제2 다공성 고분자는 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 또는 이들의 공중합체 또는 블렌드로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 무기물은 실리카, 탈크, 알루미나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\gamma$ - $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , 제올라이트, 몰리브덴인산수화물, 및 텅스텐인산수화물로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 무기물은 상기 제2 고분자 매트릭스를 구성하는 고분자 총 중량을 기준으로 1 ~ 100중량%의 양으로 첨가되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 제1 고분자 매트릭스는 10 ~ 25 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지고, 상기 제2 고분자 매트릭스는 0.5 ~ 10 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 전해액은 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메톡시에탄, 메틸포르메이트, 에틸포르메이트, 감마-부티로락톤 또는 이들의 혼합물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

**【청구항 10】**

제1항에 있어서,

상기 전해액은 상기 다공성 고분자 복합막을 구성하는 고분자 총 중량을 기준으로 1 내지 1000 중량%의 양으로 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

**【청구항 11】**

제1항에 있어서,

상기 전해액에는 리튬퍼클로레이트( $\text{LiClO}_4$ ), 리튬트리플레이트( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), 리튬헥사플루오로포스페이트( $\text{LiPF}_6$ ), 리튬테트라플루오로보레이트( $\text{LiBF}_4$ ) 또는 리튬트리플루오로메탄설폰이미드( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 리튬염이 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

**【청구항 12】**

제11항에 있어서,

상기 리튬염은 상기 다공성 고분자 복합막을 구성하는 고분자 총 중량을 기준으로 1 내지 200중량%의 양으로 상기 전해액에 용해되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질.

**【청구항 13】**

제1 포어 사이즈를 가지는 제1 다공성 고분자로 이루어지는 제1 고분자 매트릭스를 준비하는 단계와,

단이온 전도체, 무기물, 및 상기 제1 포어 사이즈보다 작은 제2 포어 사이즈를 가지는 제2 다공성 고분자가 공용매에 소정 비율로 균일하게 용해된 용액을 형성하는 단계와,

상기 제1 고분자 매트릭스에 상기 용액을 코팅하여 제2 고분자 매트릭스를 형성하는 단계와,

상기 제1 고분자 매트릭스 및 제2 고분자 매트릭스에 액체 전해질을 담지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법.

**【청구항 14】**

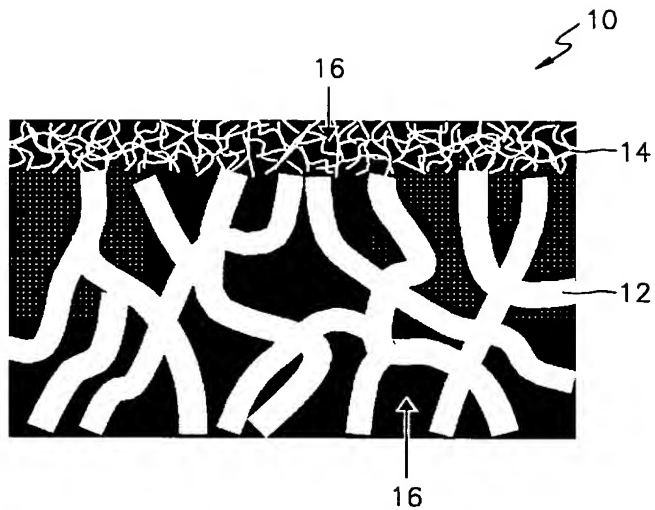
제13항에 있어서,

상기 공용매는 에탄올, 메탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤, 디메틸포름아마이드, 디메틸설폭사이드, N-메틸피롤리돈 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 복합 고분자 전해질의 제조 방법.

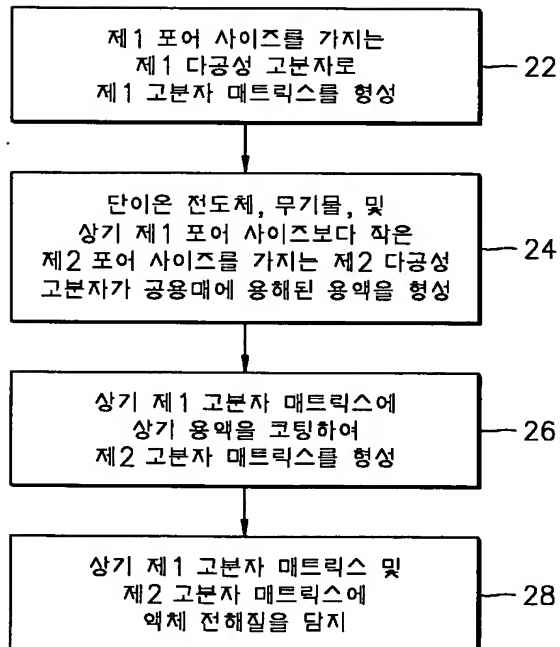


【도면】

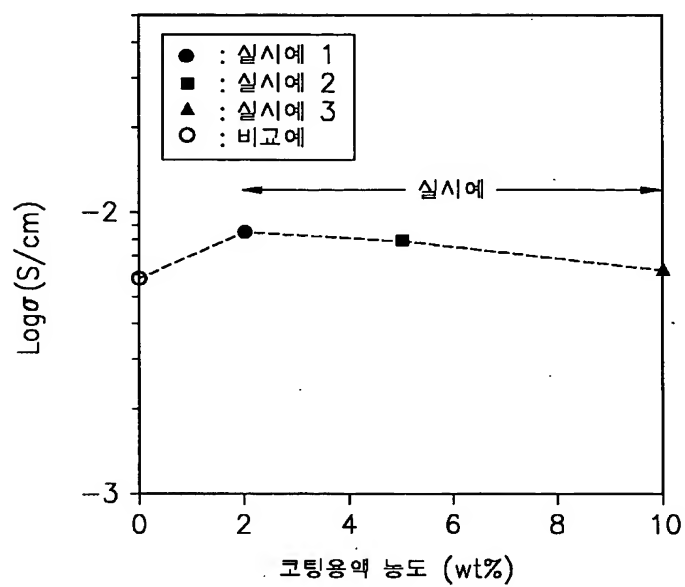
【도 1】



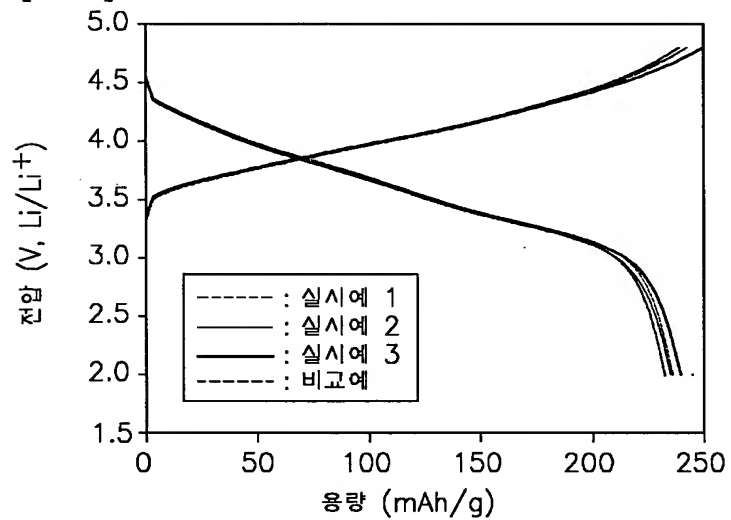
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

